

⑫公開特許公報(A)

昭54-69155

⑪Int. Cl.²
C 08 L 23/12
C 08 K 5/09
C 08 K 5/10

識別記号 ⑫日本分類
25(1) C 111.12
CAM 25(1) A 295.2
CAM

厅内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)6月2日
7144-4J
7016-4J 発明の数 1
7016-4J 審査請求 未請求

(全 8 頁)

④透明性の改良されたポリプロピレン組成物

②特 願 昭52-135656

②出 願 昭52(1977)11月14日

⑦發明者 竹内尚

横須賀市桜ヶ丘2-20-1635
同 前田正彦
東京都目黒区目黒本町1-16-
13-21

同 白川勝士
川崎市高津区北見方604

⑦發明者 荒尾弘一

横浜市磯子区岡村町泉谷1452-
58

⑦出願人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門一丁目13番9
号

同 昭和油化株式会社

東京都港区芝公園二丁目3番4
号

⑧代理人 弁理士 菊地精一

明細書

1. 発明の名称

透明性の改良されたポリプロピレン組成物

2. 特許請求の範囲

ポリプロピレンに対して、(A)ジベンジリデンソルビトール0.03~1重量%，(B)カルボン酸の金属塩0.01~0.5重量%を併用添加することを特徴とする透明性の改良されたポリプロピレン組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明性の著しく改良されたポリプロピレン組成物に関し、とくに真空成形、圧空成形及び真空圧空成形等の二次成形加工によつて得られる成形体の透明性が著しく改良されたポリプロピレン組成物に関する。

ポリプロピレンは、加工性が良好なこと、柔軟性がすぐれていること、軟化点が高いこと、並びに剛性及び硬度が高いことにより工業的に生産され、フィルム状、シート状、繊維状、その他の形

状に成形加工され、また、シート状に成形加工されたものは、真空成形、圧空成形及び真空圧空成形等によつて二次成形加工され、各種容器、電気器具部品などを広く用いられている。しかし、ポリプロピレンは高い結晶性のため透明性が十分でないという欠点を有し、その用途に制限をうけることが多い。

ポリプロピレンの透明性を改良する方法として、たとえばポリプロピレンに、有機カルボン酸を配合する方法(特公昭39-1809号)、有機カルボン酸のアルミニウム塩を配合する方法(特公昭40-1652号)、有機カルボン酸とそのアルミニウム塩とを配合する方法(特公昭40-18854号)、ジベンジリデンソルビトールを配合する方法(特開昭51-22740号)、またはジベンジリデンソルビトールまたはジベンジリデンマンニトールと有機カルボン酸またはその無水物とを配合する方法(特開昭51-122150号)等が提案されている。

しかしながら、これらの方法は、透明性の改良

効果が必ずしも満足すべきものではなく、とくに、シートを真空成形、圧空成形、真空圧空成形等によつて二次成形加工を行なう場合、シートを樹脂の融点近傍まで再加熱するため球晶の再生長やあるいは内部構造の変化がおきて、シート表面に小さなしわが多数発生する肌荒れ現象が生じ、透明性が著しく低下する欠点を有する。

かかる観点から、本発明者らは、ポリプロピレンの透明性、とくに、二次成形加工時に透明性が低下しない添加剤の開発のため、鋭意研究の結果、ポリプロピレンに対して、(A)ジベンジリデンソルビトール 0.03~1重量%、(B)カルボン酸の金属塩 0.01~0.5重量%を併用添加することにより、驚くべき相乗効果が発現して透明性にすぐれ、かつ二次成形加工を行つても、ほとんど透明性が低下しないポリプロピレン成形体が得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明において使用されるジベンジリデンソルビトールは市販品をそのまま使用できる。

また、本発明において使用されるカルボン酸の

(3)

て、前者は 0.03~1重量%、好ましくは 0.05~0.5重量% であり、後者は、0.01~0.5重量%、好ましくは 0.03~0.2重量% である。ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩の配合量が上記範囲を越えた場合は、ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸金属塩の相対バランスがくずれて相乗効果が発現されず、成形体、例えばシートの透明性や二次成形加工によつて得られる成形体の透明性が著しく低下する。一方、配合量が上記範囲より少ない場合は、本発明の効果が得られない。

本発明において使用されるポリプロピレンとは、沸騰 n-ヘプタン抽出残分が少なくとも 70% の結晶性プロピレン単重合体、またはプロピレンを少なくとも 85 重量% 含有するエチレンもしくは他の α-オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体であり、とくに、エチレン含有量が 0.05~1.0 重量% のプロピレン・エチレンランダム共重合体が好適である。

これらのポリプロピレンには、酸化防止剤を添

加するが好ましく、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト化合物、アミン系酸化防止剤および含硫黄化合物等があげられる。これら酸化防止剤は、1種または2種以上を併用してもよく、添加量はポリプロピレンの重量に基づいて 0.001~5 重量%、好ましくは 0.01~3.0 重量% である。また、必要に応じて、ポリプロピレンに一般に添加されている帯電防止剤、滑剤、顔料などの着色剤、螢光剤、殺菌剤、光安定剤、光劣化促進剤ならびに難燃化剤のごとき添加剤を透明性を著しく減少させない範囲で配合することができる。

ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩の配合量は、ポリプロピレンの重量に基づいて

(4)

加することが好ましく、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト化合物、アミン系酸化防止剤および含硫黄化合物等があげられる。これら酸化防止剤は、1種または2種以上を併用してもよく、添加量はポリプロピレンの重量に基づいて 0.001~5 重量%、好ましくは 0.01~3.0 重量% である。また、必要に応じて、ポリプロピレンに一般に添加されている帯電防止剤、滑剤、顔料などの着色剤、螢光剤、殺菌剤、光安定剤、光劣化促進剤ならびに難燃化剤のごとき添加剤を透明性を著しく減少させない範囲で配合することができる。

本発明で使用されるポリプロピレン、ジベンジリデンソルビトール、カルボン酸金属塩、酸化防止剤、ならびに用途に応じて必要な添加剤等は、添加順序にとくに関係なく、一般に使用されているヘンシェル型ミキサー、V-型ミキサー、リボン型ブレンダー、バンパリー-ミキサー、ニーダー-ブレンダー及び押出機のごとき混合機を用いて所定時間混合し、通常の押出機によりベレット状と

(5)

-306-

(6)

オネート(D M T P ヨシトミ)とを各々0.15重量%加える。

得られた混合物を内径40mm押出機を用いて230℃で押し出し、ペレット化した。このペレットを内径40mm-Tダイス付押出機を用いて、ダイス温度230℃で厚さ0.5mm、巾300mmのシートを作成した。なお、シートの発り度は、ASTM-D-1003-61T/C準拠して測定し、また、シートの内部発り度は、シートの両表面を流動バラフィンでおおい、表面の影響をなくしてから上記と同様に測定した。

次に得られたシートをロール連続成形テスト機(浅野研究所製、FLX-02型、シート巾240mm、オープン形式、一般両面赤外線加熱方式)で真空成形を行い縦100mm、横100mm、深さ15mmの容器を作成した。この容器の底部(厚さ0.4mm)を二次成形加工後の発り度として前記と同様な方法で発り度および内部発り度を測定した。その結果を第1表に示した。

これらの試験と共に比較のため、プロピレン-

(8)

エチレンランダム共重合体単独のもの、プロピレン-エチレンランダム共重合体にジベンジリデンソルビトールまたは安息香酸ナトリウムのみを配合したもの、ジベンジリデンソルビトールまたは安息香酸ナトリウムの配合量が本発明の範囲外のものについても同様に行なつた。

また、参考例として、プロピレン-エチレンランダム共重合体にジベンジリデンソルビトールと安息香酸を配合したものについても同様に行なつた。これらの結果を併せて第1表に示した。

第 1 表

添加剤と物性	実 施 例						比 較 例									参考例
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
ジベンジリデンソルビ トール (重量%)	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	—	0.1	0.2	0.4	—	—	—	1.5	0.2	0.2
安息香酸ナトリウム (重量%)	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	—	0.05	0.1	0.2	0.1	1.0	—
安 息 香 酸 (重量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
シート																
盛り度 (%)	12.1	11.7	11.5	11.0	10.8	11.2	56.5	26.6	20.0	24.6	24.1	22.1	22.5	50.5	51.0	19.2
内部盛り度 (%)	10.5	10.8	10.2	10.7	9.8	10.1	55.7	23.3	17.4	18.5	22.5	20.0	20.8	47.6	48.8	18.5
二次加工後																
盛り度 (%)	12.5	12.2	12.1	11.5	12.1	11.3	66.7	50.0	36.4	38.3	29.2	28.1	30.1	60.2	54.7	35.9
内部盛り度 (%)	11.7	11.5	11.2	11.5	11.2	10.8	64.9	43.5	34.7	34.4	25.1	21.3	23.3	57.4	51.3	33.1

(10)

実施例 7 ~ 18、比較例 10 ~ 15

実施例 1 ~ 6において使用した安息香酸ナトリウムのかわりに、平均粒径 15 ミクロンのバラード第三級ブチル-安息香酸アルミニウム塩、または平均粒径 50 ミクロンのアジピン酸アルミニウム塩を用いたほかは、実施例 1 ~ 6 と全く同様に行なつた。その結果を第 2 表に示した。

添加剤と物性	実 施 例												比 較 例					
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	10	11	12	13	14	15
ジベンジリデンソルビトール (重量%)	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	—	—	—	—	—	—
パラ-第三級ブチル安息香酸アルミニウム塩 (重量%)	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	—	—	—	0.05	0.1	0.2	—	—	—
アジピン酸アルミニウム塩 (重量%)	—	—	—	—	—	—	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	0.05	0.1	0.2
シート 巻り度 (%)	141	131	135	124	127	12.9	15.0	13.2	12.2	12.0	11.9	12.3	23.8	24.1	23.7	26.1	24.7	25.3
内部巻り度 (%)	128	117	122	11.6	11.8	11.0	13.9	12.1	11.9	11.7	11.1	11.7	23.1	22.1	22.0	22.5	22.3	21.8
二次加工後 巻り度 (%)	164	151	158	15.0	15.8	15.2	16.9	15.2	14.9	16.0	15.8	16.1	31.7	33.1	32.1	32.1	32.5	32.2
内部巻り度 (%)	149	138	14.7	14.1	13.8	14.3	15.2	14.1	14.5	14.6	13.8	13.9	26.3	24.2	25.0	27.0	26.1	26.3

(12)

実施例 19 ~ 24、比較例 16 ~ 22

実施例 1 ~ 6において使用したプロピレン-エチレンランダム共重合体のかわりに、MFI 0.88 g / 10 分、密度 0.905 g / cc のプロピレン単重合体を用いたほかは、実施例 1 ~ 6 と全く同様に実験を行なつた。その結果を第 3 表に示した。

添加剤と物性	実 施 例						比 較 例						
	19	20	21	22	23	24	16	17	18	19	20	21	22
ジベンジリデンソルビトール (重量%)	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	—	0.1	0.2	0.4	—	—	—
安息香酸ナトリウム (重量%)	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	—	0.05	0.1	0.2
シート 発り度(%)	18.1	17.9	17.4	17.2	16.2	17.8	65.7	42.3	41.1	41.5	27.1	27.8	26.3
内部発り度(%)	17.1	16.2	15.8	16.1	15.1	15.3	60.1	38.5	38.2	37.7	25.5	20.3	25.8
二次加工後 発り度(%)	19.1	20.0	18.9	19.8	19.4	20.3	82.5	61.9	60.2	60.8	51.1	45.0	50.2
内部発り度(%)	18.2	17.7	16.8	17.8	18.1	18.0	73.0	58.7	53.3	57.4	28.8	24.8	29.5

(14)

以上の結果から明らかなどく、本発明のジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩の併用系は、これら各成分を各自単独で用いた一成分系やジベンジリデンソルビトールと有機カルボン酸(安息香酸)との併用系に比較して、シート及び二次成形加工後の成形体の透明性が著しく向上していることが明白である。このことは、一成分系では想像もできなかつた驚くべき事実であり、ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩との相乗作用によることが明らかである。

特許出願人 昭和電工株式会社
昭和油化株式会社
代理人 弁理士 菊地精一

手 続 補 正 窓

昭和53年3月27日

特許庁長官 熊谷善二殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第135656号

2. 発明の名称

トクメイセイ カリヨウ
透明性の改良されたポリプロピレン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ナカツ シヤクエイ
住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 鈴木治雄 (ほか1名)

4. 代理人 〒105

居所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

昭和電工株式会社内

氏名 (7037) 弁理士 菊地精一

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

「発明の詳細な説明の欄」

8. 補正の内容

- (1) 明細書第15頁第10行の次に改行して次の文章を挿入する。

実施例 25~29、比較例 23~35

各種のポリプロピレン 5 kgに対して、ジベンジリデンソルビトールと平均粒径 20 ミクロンの安息香酸ナトリウムまたは平均粒子径 20 ミクロンのパラ-第三級ブチル-安息香酸アルミニウム塩を第4表記載の比率になるように加え、内容積 20 ℥、回転数 1500 回/分のヘンシエルミキサーで5分間混合した。このとき、各ポリプロピレン 5 kgに対して、酸化防止剤としてベンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-ヒドロキシフェニル)ブロビオネート(イルガノツクス 1010) 0.1 重量部とブチレイトツドーヒドロキシトルエン(BHT) 0.05

重量部加えた。

得られた混合物を内径 40 mm 押出機を用いて 280 °C で押出し、ペレット化した。

このペレットを射出成形機(東芝機械㈱社製、IS-80A)を用いて、樹脂温度 250 °C で厚さ 2 mm、100 mm 角の平板を作成した。なお、平板の疊り度は、ASTM-D-1003-61T に準拠して測定した。その結果を第4表に示した。

これらの試験と共に比較のため、ポリプロピレン単独のもの、ポリプロピレンにジベンジリデンソルビトールのみを配合したもの、ポリプロピレンに安息香酸ナトリウムまたはパラ-第三級ブチル-安息香酸アルミニウム塩のみを配合したものについても同様に行なつた。

なお、これらの例において使用したポリプロピレンは、次記のとおりである。

- (A) エチレン含有量 3.0 重量%、MFI 8.0 g / 10 分、密度 0.898 g/cm³ のプロピレン-エチレンランダム共重合体(昭和油化㈱社製、商品名 ショウアロマー)

(2)

- (B) MFI 8.0 g / 10 分、密度 0.905 g/cm³ のプロピレン単独重合体(昭和油化㈱社製、商品名 ショウアロマー)

- (C) エチレン含有量 4.0 重量%、MFI 4.0 g / 10 分、密度 0.900 g/cm³ のエチレン-プロピレンブロック共重合体(昭和油化㈱社製、商品名 ショウアロマー)

- (D) エチレン含有量 3.5 重量%、MFI 4.0 g / 10 分、密度 0.897 g/cm³ のプロピレン-エチレンランダム共重合体(昭和油化㈱社製、商品名 ショウアロマー)

(3)

	実 施 例					比 較 例														
	25	26	27	28	29	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35		
ポリプロピレン	(A)	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)	(B)	(B)	(C)	(C)	(C)	(D)	(D)	(D)		
ジベンジリデンソルビトール (重量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.25	—	0.3	—	—	—	0.3	—	—	0.3	—	—	0.25	—		
安息香酸ナトリウム (重量%)	0.05	—	0.05	0.05	—	—	—	0.05	—	—	—	0.05	—	—	0.05	—	—	0.05	—	
パラ-第三級ブチル-安息香酸アルミニウム塩 (重量%)	—	0.05	—	—	0.03	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
平板の巣り度(%)	23	30	45	70	33	83	39	64	65	73	55	70	98	80	95	79	42	64		

(5)

添加剤の未配合の比較例 23、27、30 及び 33

においては、ストランド及び平板に気泡の発生が認められず、また金型には腐食は認められなかつたが透明性が悪かつた。ジベンジリデンソルビトールを単独配合した比較例 24、28、31 及び 34においては、透明性は向上するがストランド及び平板に多数の気泡が発生し、金型に腐食が認められた。カルボン酸の金属塩を単独配合した比較例 25、26、29、32 及び 35においては、ストランド及び平板に気泡の発生は認められず、また金型には腐食は認められなかつたが透明性の向上は僅少であつた。

これに反し、本発明のジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩の併用系は、これら各成分を各自単独で用いた一成分系に比べて、平板の透明性が著しく向上しており、しかもストランド及び平板には気泡の発生が認められず、金型に腐食は認められなかつた。